

**DELPHION**

No active trail

**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log On** **Work File** **Saved Searches**

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

**Derwent Record**

✉ Email th

View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

? Derwent Title: **Thermosetting resin compsn. for powder coating - comprises ethylene copolymer contg. acid anhydride gp. and carboxylic acid ester gp., epoxy resin and hardener**

? Original Title: **WO9005168A1: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND POWDER COATING MATERIAL COMPRISING SAME**

? Assignee: **SHINTO PAINT CO LTD** Standard company  
 Other publications from [SHINTO PAINT CO LTD \(SHID\)...](#)  
**SUMITOMO CHEM CO LTD** Standard company  
 Other publications from [SUMITOMO CHEM CO LTD \(SUMO\)...](#)

? Inventor: **None**

? Accession/Update: **1990-178812 / 199023**

? IPC Code: **C08L 23/08 ; C08L 33/04 ; C08L 63/00 ; C09D 3/58 ; C09D 5/03 ; C09D 163/00 ;**

? Derwent Classes: **A17; G02; A21; A82;**

? Manual Codes: **A04-F05**(Monoolefinic carboxylic acid or anhydride (co)polymers [exc. (meth)acrylic]) , **A04-F06B**((Meth)acrylic ester (co)polymers compositions) , **A04-G08**(Ethylene copolymers) , **A05-A01B1** (Epoxy resins compositions with crosslinking agent or system) , **A07-A04A**(Mixtures of polymers containing addition polymer(s) and epoxy resin) , **A08-D01**(Crosslinkers and accelerators for other polymers [exc.addition and ethylenically unsatd. polymers]) , **A12-B01E**(Acrylic polymers based coatings and paints) , **A12-B01G**(Other addition polymers based coatings and paints [exc. diene, polyene, acryl) , **A12-B01L**(Epoxy resins based coatings and paints) , **A12-S09**(Powders, granules ['semi-finished' materials]) , **G02-A02C**(Paints, varnishes, lacquers based on acrylics [general]) , **G02-A02D**(Paints, varnishes, lacquers based on other vinyls and addition polymers) , **G02-A02D3**(Paints, varnishes, lacquers from vinyl carboxylates or unsaturated acids [exc. acrylics])

? Derwent Abstract: **(WO9005168A)** A thermosetting resin compsn. comprises (a) an ethylene copolymer contg. 0.5-10 wt.% units derived from a monomer contg. acid anhydride gps. and 3-40 wt.% units derived from an 2,B-unsatd carboxylic acid ester monomer; (b) epoxy gp.-contg resin and (c) hardener for epoxy resin. wt. ratio of (a) to (b) is 0.1-1.0 Also claimed is a powder coating compsn. comprising the above compsn.  
**USE Advantage** - The compsn. is useful for coatings which require high anti-corrosive and anti-pitching properties, such as lower structure parts of automobiles, building materials, and industrial materials.

[Dwg.0/0](#)

PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code
<b>WO9005168A *</b>	1990-05-17	199023		English	C08L 23/00
Des. States: (N) JP US (R) AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE					
Local appls.: .....					
<input checked="" type="checkbox"/> <b>CA2013868A #</b>	1991-10-04	199151		English	C08L 33/04
Local appls.: .....					

 EP0404960A4 = 1992-05-06 199521 English C08L 23/00

Local apps.: EP1989000912494 (89EP-0912494)

EP0404960A = 1991-01-02 199102 English C08L 23/00

Des. States: (R) DE FR GB

Local apps.: EP1989000912494 Filed:1989-11-08 (89EP-0912494)

JP01511521X = 1990-10-04 199046 English

Local apps.: JP1988000286370 Filed:1988-11-11 (88JP-0286370)

 INPADOC







Legal Status:

 Priority Number:

[Show legal status actions](#)

Application Number	Filed	Original Title
JP1988000286370	1988-11-11	

 Citations:

PDF	Patent	Original Title
	<u>EP0174628</u>	BLENDS OF PHOSPHATES EPOXY AND ACRYLIC RESINS AND THE USE THEREOF IN COATING COMPOSITIONS
	<u>EP0255097</u>	PROCESS FOR IMPROVING RESISTANCE TO DETERIORATION WHEN EXPOSED TO STERILIZING RADIATION OF POLYOLEFIN RESINS
	<u>EP0342067</u>	THERMOPLASTIC COMPOSITION ON THE BASE OF ETHYLENE POLYMERS AND POLYESTER
	<u>JP52012238</u>	POWDERED THERMOSETTING RESIN COMPOSITIONS
	<u>JP53041327</u>	HIFUKUSOSEIBUTSU
	<u>JP60112815</u>	METHOD OF BRIDGEING ETHYLENE POLYMER CONTAINING ANHYDROUS FUNCTIONAL GROUP, BRIDGEABLE POLYMER COMPOSITION AND USE FOR COATING
		Msg: 1.Jnl.Ref

 Related  
Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
<u>1990-178982</u>	R	199023	Re-enterable closure assembly - for elongate substrate e.g. telecommunications wire
1 item found			

 Title Terms:

THERMOSETTING RESIN COMPOSITION POWDER COATING COMPRISE  
ETHYLENE COPOLYMER CONTAIN ACID ANHYDRIDE GROUP CARBOXYLIC ACID  
ESTER GROUP EPOXY RESIN HARDEN

[Pricing](#) [Current charges](#)

**Derwent Searches:** [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003

**THOMSON**  
★

Copyright © 1997-2006 The Thomson

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 4 C08L 63/00, 23/08, C09D 3/58 C09D 5/03</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 90/05168  (43) 国際公開日 1990年5月17日 (17.05.90)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP89/01146 (22) 国際出願日 1989年11月8日 (08. 11. 89)  (30) 優先権データ 特願昭 63/286370 1988年11月11日 (11. 11. 88) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 神東塗料株式会社 (SHINTO PAINT COMPANY, LIMITED) [JP/JP] 〒661 兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号 Hyogo, (JP) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 轟 信睦 (TODOROKI, Nobuaki) [JP/JP] 〒270-01 千葉県流山市松ヶ丘5-692-26 Ohiba, (JP) 西崎 乾 (NISHIZAKI, Ken) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市桜台3-6-9 Ohiba, (JP) 古川和則 (FURUKAWA, Kazunori) [JP/JP] 〒227 神奈川県横浜市長区青葉台1-11-1 ドルフ青葉台4-206 Kanagawa, (JP)</p>		<p>羽藤雄二 (HATO, Yuji) [JP/JP] 〒176 東京都練馬区豊玉中1-4-17-322 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 茂, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー内 Osaka, (JP)  (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), OH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.  添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND POWDER COATING MATERIAL COMPRISING SAME (54) 発明の名称 熱硬化性樹脂組成物およびそれからなる粉体塗料  (57) Abstract  The invention relates to a thermosetting resin composition which comprises: (a) an ethylene copolymer containing 0.5 to 10 wt % of a structure originating from an acid anhydride group-containing monomer, and 3 to 40 wt % of a structure originating from an <math>\alpha</math>, <math>\beta</math>-unsaturated carboxylic acid ester, (b) an epoxy resin, and (c) a curing agent for epoxy resins, with the compounding ratio of (a) to (b) being 0.1 to 1.0 (by weight), and a powder coating material comprising said composition. They are useful for coating those which require high anti-corrosive and anti-pitching properties, such as lower structure parts of automobiles, building materials, industrial materials, etc.</p>		

(57) 要約

下記成分(a)～(c)

(a)分子構造中に、酸無水物基を有する単量体に由来する構造

0.5～10重量%と、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステル

単量体に由来する構造3～40重量%とを含むエチレン共

重合体

(b)エポキシ基を有する樹脂

(c)エポキシ用硬化剤

を含み、成分の配合比(a)/(b)が0.1～1.0(重量)である熱硬化

性樹脂組成物および該組成物からなる粉体塗料であり、自動車足廻

り部品、建材、工業資材などの防錆性、耐ビッチング性が要求され

る塗膜用に有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア  
AU オーストラリア  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ共和国  
CG コンゴ  
CH スイス  
CM カメルーン  
DE 西ドイツ  
DK デンマーク

ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB イギリス  
HU ハンガリー  
IT イタリア  
JP 日本  
KP 朝鮮民主主義人民共和国  
KR 大韓民国  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリランカ  
LU ルクセンブルグ  
MC モナコ

MG マダガスカル  
ML マリ  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
NL オランダ  
NO ノルウェー  
RO ルーマニア  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SN セネガル  
SU ソビエト連邦  
TD チャード  
TG トーゴ  
US 米国

## 明 細 書

### 熱硬化性樹脂組成物およびそれからなる粉体塗料

#### 技術分野

本発明は熱硬化性樹脂組成物およびそれからなる粉体塗料に関し、自動車足回り部品、建材、工業資材など防錆が必要で、かつ石はねなど外的な衝撃に耐えうる、いわゆる耐チップング性を要求される塗膜用などの熱硬化性樹脂組成物および粉体塗料に関する。

#### 背景技術

自動車外板部の塗装工程は通常、電着塗装、中塗り塗装および上塗り塗装からなっているが、近年、このようにして形成された自動車外板部の複層塗膜の耐久性の問題、特に走行中の衝撃剥離による塗膜の美観性低下ならびに車体鋼板の腐食の進行の問題が重視されつつある。特に、欧米の寒冷地域等では冬季自動車道路の路面凍結を防止するために比較的粗粒に粉砕した岩塩を多量に混入した砂利を敷くことが多く、この種の道路を走行する自動車はその外面部において車輪で跳ね上げられた岩塩粒子や小石が塗膜面に衝突し、そ

の衝撃により塗膜が局部的に車体上から全部剥離する衝撃剥離現象、いわゆる“チッピング”を起こすことがある。この現象により、車体外板面の被衝撃部の金属面が露出し、すみやかに発錆すると共に腐食が進行する。

このチッピングならびにこれに基因する鋼板の腐食の進行などを防止するため、従来から車体の外部金属基体表面の化成処理ならびに電着塗料、中塗塗料および上塗塗料について各種の検討がなされてきたが、チッピングに耐え得る充分なすぐれた付着性を有する塗料は見い出すに至っていない。

そこで、これら自動車外板部のチッピング対策として、ポリエチレン粉体、発泡ポリエチレン粉体、PVCペースト、歴青質、エラストマー等の柔軟な熱可塑性樹脂を耐チッピング塗料として用いる方法、エポキシ塗料、ポリエステル塗料等の熱硬化樹脂塗料の耐チッピング性を改良する方法等が提案されている。

しかしながら、従来の熱可塑性樹脂を耐チッピング塗料として用いる方法は、これら熱可塑性樹脂自身は接着力がほとんどないため、

必ず防蝕機能と接着機能とを目的とした防錆プライマーを塗布し、その上にこれら熱可塑性樹脂を耐チップング塗料として用いる方法である。しかし、それでもなお、十分な接着力がないことから、種々の問題が生じる。例えば、長期の走行中に、耐チップング塗料がプライマーから剥離するという新たな問題が発生する。これら熱可塑性耐チップング塗料は、防錆プライマーに直接に衝撃がかかることを防ぐためにその柔らかさを利用し、石はねの外的エネルギーを傷として吸収するため、防錆プライマーまで到達する小穴は発生する。この小穴から水分が防錆プライマーと熱可塑性樹脂との間に侵入し、もともとあまり強くない防錆プライマーと熱可塑性樹脂間の接着力を弱めるために起きる問題である。特に、侵入した水分が凍結するような時には、その水分の体積膨張により、本来水の侵入していない部分をも剥離させ、更にその新たな剥離部分に更に水が侵入するという繰り返りで驚くべき速さで剥離が進行する。また、この方法では、何度も同じ箇所に石はねがあった場合、一度熱可塑性樹脂に小穴があいているため、その下の防錆塗料に直接外的エネルギー

ギーがかかり、その部分に割れ、ヒビ等の欠陥ができ、本来の目的の防錆効果も損なわれることもある。即ち、耐チップング塗料としてかなり有効な手段ではあるが、完全なものとは言えないわけである。

一方、エポキシ塗料、ポリエステル塗料等の熱硬化性樹脂を耐チップング塗料として改良する各種の方法は、種々の改良手段が提案されている。本来の熱硬化性樹脂は、熱可塑性樹脂と比較すれば、脆くて割れやすい物質であるが、柔軟性のある熱可塑性樹脂をブレンドする方法や、硬化剤成分そのものに柔軟性を付与する方法があり、かなり改良はされ、常温(0 ~ 30℃)における耐チップング性は問題のないところまできている。しかし、-20℃以下の寒冷地では、依然として使用できない状況である。これは、熱硬化性樹脂のエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂のガラス転移点が熱可塑性樹脂と比べて高温側に位置するため、-20℃以下等の寒冷地では、耐チップング塗料そのものがガラスの様に脆くて割れやすい状態となるためである。例えば、特開昭48-101424号公報、特開昭53-



8 5 8 3 2 号公報等が本発明と非常に近い組成物として存在する。

しかし、これらの発明の目的は本発明の目的と異なるので、本発明では有効でない部分が多い。

本発明者らは特開昭 4 8 - 1 0 1 4 2 4 号公報の組成物の中で、特に本用途に適する組成物を見い出すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のエチレン共重合体の構造、反応性に非常に重要な意義を見出し、かかる特定のエチレン共重合体を特定の割合で配合することにより所望の特性を有する熱硬化性樹脂組成物が得られ、またその組成物からなる粉体塗料が所望の特性を有することを知り、本発明を完成した。

#### 発明の開示

本発明は、下記組成からなる熱硬化性樹脂組成物(1)および粉体塗料(2)を提供するものである。

(1) 下記成分(a)～(c)を含み、成分の配合比(a)/(b)が 0.1 ～

1.0 (重量)である熱硬化性樹脂組成物。

(a) 分子構造中に、酸無水物基を有する単量体に由来する構造

0.5 ~ 10 重量%と、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステル単量体に由来する構造 3 ~ 40 重量%とを含むエチレン共重合体。

(b) エポキシ基を有する樹脂

(c) エポキシ用硬化剤

(2) 下記成分(a)~(c)を含み、成分の配合比(a)/(b)が0.1 ~

1.0 (重量)である熱硬化性樹脂組成物からなる粉体塗料。

(a) 分子構造中に、酸無水物基を有する単量体に由来する構造

0.5 ~ 10 重量%と、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステル単量体に由来する構造 3 ~ 40 重量%とを含むエチレン共重合体

(b) エポキシ基を有する樹脂

(c) エポキシ用硬化剤

この組成物の中で、(a)のエチレン共重合体が衝撃改良に寄与するものであり、従って、その分子構造が極めて重要な意義を有する。衝撃を改良するためにこのエチレン共重合体が具備すべき性質を以下に列挙する。

- ① ガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であること。
- ② 衝撃を緩和するゴム状弾性体であること。
- ③ マトリックスとなるエポキシ樹脂との間で応力の伝達を行なうことができるための官能基を有すること。特に好ましくはエポキシ基と反応すること。
- ④ マトリックスとなるエポキシ樹脂の中にマイクロ分散できるだけの親和性を有すること。
- ⑤ 熱や、化学薬品に対して安定で、物性変化の少ないこと。

この中で、①および⑤は、エチレン共重合体ということではほぼ満足できる。②に対し、主として $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステルがその役割を受け持つ。すなわち、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステルが3重量%未満では、エチレンの連鎖部分の結晶化度が大きくなりゴム弾性が不足する。一方、40重量%以上では、ゴム弾性は問題ないが完全非晶となり、また、粘着過多となり、熱や化学薬品に対する安定性が劣り実用上問題が多い。③に対しては、酸無水物がその役割を果たす。酸無水物が0.5重量%未満では、官能基が

少なく応力の伝達が不十分となる。一方、酸無水物が10重量%以上では、エチレン共重合体の製造上の問題が多く、現時点では本用途に用いられるものを得られ難い。④に対しては、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステル、酸無水物の両者が関係し、両者共に少ないとミクロ均一分散が困難となる。一方、両者共に多いと親和性が強すぎて分子レベルの相溶状態に近くなり、衝撃を緩和分散するに最も適したミクロ分散とならないため耐衝撃性が顕著に向上しない。

本発明でいう酸無水物としては、エチレンとの共重合性から無水マレイン酸、無水シトラコン酸等が好ましい。

本発明でいう $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル類が好ましい。

本発明でいう(a)は、上記の酸無水物、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステルおよびエチレンとを、常法にしたがって、前記の割合、す

なわち、酸無水物に由来する構造が0.5～10重量%、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステルに由来する構造が3～40重量%となる割合にて共重合することにより得られる三元共重合体であって、一般的には高温高圧ラジカル反応によって低密度ポリエチレン製造設備などにて製造され、日本国内においては例えば「ボンダイン<sup>®</sup>」という商標で住化シーディエフ化学有限会社から販売されている。しかし、本発明の目的および本発明のメカニズムから見れば、この(a)の製造法を特に上記の方法に限定するものではない。

本発明でいうエポキシ基を有する樹脂としては、通常のエポキシ塗料の成分として使用されるものであり、たとえば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどの脂肪族ジグリシジルエーテル類、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などの芳香族ジグリシジルエーテル類、グリセリンのトリグリシジルエーテルのような脂肪族トリグリシジルエー

テル類、エポキシノボラック樹脂のような芳香族ポリグリシジル  
エーテル類、エポキシ化油のような非環状脂肪族エポキシ化合物、  
ジシクロペンタジエン-ジオキサイドのような環状脂肪族エポキシ  
化合物などがあり、これらのエポキシ化合物のエポキシ当量は 1 0  
0 ~ 5 0 0 0 のものが好ましい。

本発明でいうエポキシ用硬化剤としては、芳香族ジカルボン酸、  
脂肪族ジカルボン酸および多価アルコールを主成分とする酸末端ポ  
リエステル類(該芳香族ジカルボン酸としてはフタル酸、テレフタ  
ル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などが挙げられ、脂肪族ジカル  
ボン酸としてはコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、  
無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられ、さらに多  
価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、  
ジエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ネオペンチ  
ルグリコール、ブテンジオール、グリセリン、トリメチロールプロ  
パン、ペンタエリスリットなどが挙げられる);アジピン酸ジヒドラ  
ジド(A D H)、イソフタル酸ジヒドラジド(I D H)、セバチン酸ジ

ヒドラジド(SDH)などの有機酸ヒドラジド類;ジシアンジアミド(DICY);ジアミノジフェニルメタン、アニリン-ホルマリン縮合物、  
m-フェニレンジアミン、トルエンジアミンなどの芳香族アミン類;  
メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、メチル  
ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ポリアゼ  
ティックポリアンハイドライド(PAPA)、無水クロレンテック酸  
(HET)、無水フタル酸、無水トリメリット酸(TMA)、無水ピロ  
メリット酸(PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物(B  
TDA)、エチレングリコールビストリメリテート(TMEG)など  
の酸無水物等があげられる。

本発明で、(a)/(b)が0.1未満では耐衝撃性が不十分となり、  
一方、1.0を超えると組成物の構造が変化し、(a)成分がマトリッ  
クスとなるため、従来の熱可塑性耐チップング塗料と同じ問題が発  
生する。即ち、本発明は、硬くて脆い(b)成分中に(a)成分でミクロ  
分散し、かつ(a)成分と(b)成分とが強固に反応接着することにより  
達成されるものである。

本発明における(c)成分の量は、使用する(b)成分の種類、(c)成分の種類により大きく異なり、また、その後の焼付条件により設定するものでもあり、一般的に規定する事は容易ではない。後述の実施例には、代表例として(b)成分にエポトート Y D 9 0 2 (東都成型株式会社製)、(c)成分にエポトート Z X 7 9 8 (東都成型株式会社製)およびキュアゾール 2 M Z (四国化成株式会社製)を使用した時の標準配合量を示したが、特にこれにより範囲を限定するものではない。

本発明でいう組成物は、(a)、(b)及び(c)成分を押出機、各種ミキサー等で加熱熔融混合後、粉碎した粉体塗料として利用することができる。その場合、熔融混合温度は用いる(b)成分によって異なるが、一般に 1 2 0 °C 以下が好ましい。これは次の静電焼付け塗装、流動浸漬塗装の時に硬化が完了するよう、(b)成分が未硬化又は半硬化状態にとどまる必要があるためである。

また、本組成物は粉体を經由することなく、押出機等から直接被着物に被覆加工することもできる。



更に、本組成物は、有機溶剤に溶解させた溶液状塗料や、水、有機溶剤に乳化分散させたエマルジョン塗料とすることもできる。

本発明の組成物には、着色のための着色顔料や各種無機物を体質顔料として添加することができる。また、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤等の添加物を必要に応じて添加することもできる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 〔実施例〕

第1表に、本発明の実施例の組成を示した。第1表に示した(a)、(b)及び(c)成分をヘンシェルミキサーで攪拌混合後、105～120℃の温度で押出機からシート状に押出し、冷却後クラッシャーで粗粉碎し、更に微粉碎機により35～45μの粉体を作った。この粉体を、静電塗装機により200μ被覆厚さで電着プライマー塗布鋼板(70mm×150mm)に塗装し、200℃×20分間焼き付け、試験に供した。その結果を第3表に示した。

〔比較例〕

第2表に比較例の組成を示した。組成以外は実施例と全く同一の方法でサンプルを作成し、試験に供した。その結果は第3表に示した。

〔試験方法〕

◇常温チップング試験

6号砕石500gを、常温にて5kg/cm<sup>2</sup>の吹付圧力で試験片に吹き付ける。これを5回くり返す。試験片に欠落剥離部分やヒビ割れの無い物を○とした。

◇-30℃チップング試験

-30℃に冷却した試験片に常温チップング試験を行なう。  
試験片に欠落剥離部分やヒビ割れの無い物を○とした。

◇密着性試験

試験片に3mm巾に2本のスリットを入れ、3mm巾当りのT剥離強度を測定する。1kg/3mm巾以上のT剥離強度を有するものを○とした。

◇傷付き性

常温チップング試験後のサンプルで表面の傷付き度合を目視

し、深さ0.3 mm以上の凹凸があるものを×とした。

第1表

	(a)成分	(カッコン内は重量%)	(b)成分	(c)成分	(a)/(b)
実施例-1		エチレン(91)・無水マレイン酸(3) エチルアクリレート(6)三元共重合体	エポトート1) YD902	・エポトート2) ZX798 ・キエゾール3) 2MZ	0.58
実施例-2		同 上	同 上	同 上	0.16
実施例-3		エチレン(68)・無水マレイン酸(3) エチルアクリレート(29)三元共重合体	同 上	同 上	0.58
実施例-4		エチレン(69)・無水マレイン酸(1.7) エチルアクリレート(29.3)三元共重合体	同 上	同 上	0.16

1)東都成型株式会社製エポキシ樹脂

2)東都成型株式会社製フェノール樹脂、(a),(b),(c)全成分量に対し17.8Wt%配合。

3)四国化成株式会社製硬化触媒、(a),(b),(c)全成分量に対し0.3Wt%配合。

第2表

	(a)成分	(カッコ内は重量%)	(b)成分	(c)成分	(a)/(b)
比較例-1		エチレン(91)無水マレイン酸(3) エチルアクリレート(6)三元共重合体	エポトート YD902	・エポトート ZX798 ・キュアゾール 2MZ	0.05
" - 2		同 上	同 上	同 上	1.5
" - 3		エチレン(91)アクリル酸(9)二元共重合体	同 上	同 上	0.58
" - 4		エチレン(90)エチルアクリレート(10) 二元共重合体	同 上	同 上	0.58
" - 5		エチレン(90)メチルメタアクリレート (10)二元共重合体	同 上	同 上	0.58
" - 6		エチレン(90)メチルメタアクリレート (10)二元共重合体の無水マレイン酸(0.1) グラフト体	同 上	同 上	0.58
" - 7		低密度ポリエチレンの無水マレイン酸 (0.13)グラフト体	同 上	同 上	0.58

注釈は表1と同じ。

第 3 表

	試 験 項 目			
	常温チップング	-30℃チップング	密着性	傷付き性
実施例 - 1	○	○	○	○
“ - 2	○	○	○	○
“ - 3	○	○	○	○
“ - 4	○	○	○	○
比較例 - 1	○	×	○	○
“ - 2	○	○	×	×
“ - 3	○	×	○	○
“ - 4	○	×	×	○
“ - 5	○	×	×	○
“ - 6	○	×	○	○
“ - 7	○	×	○	○

第 3 表で明白な通り、実施例のものはすべての試験項目で問題ない。一方、比較例は割れ、又は傷付きいずれかの欠点を有し、耐チッ

ピング塗料として不十分なものである。

産業上の利用可能性

本発明の熱硬化性樹脂組成物および粉体塗料は、自動車足廻り部  
品、建材、工業資材などの防錆性、耐チップピング性が要求される塗  
膜用に有用である。

## 請 求 の 範 囲

(1) 下記成分(a)～(c)を含み、成分の配合比(a)/(b)が0.1

～1.0(重量)である熱硬化性樹脂組成物。

(a)分子構造中に、酸無水物基を有する単量体に由来する構造0.

5～10重量%と、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステル単量体

に由来する構造3～40重量%とを含むエチレン共重合体

(b)エポキシ基を有する樹脂

(c)エポキシ用硬化剤

(2) 下記成分(a)～(c)を含み、成分の配合比(a)/(b)が0.1

～1.0(重量)である熱硬化性樹脂組成物からなる粉体塗料。

(a)分子構造中に、酸無水物基を有する単量体に由来する構造0.

5～10重量%と、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸エステル単量体

に由来する構造3～40重量%とを含むエチレン共重合体

(b)エポキシ基を有する樹脂

(c)エポキシ用硬化剤



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP89/01146

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>4</sup> C08L63/00, 23/08, C09D3/58, 5/03		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08L23/00 - 23/36, 63/00 - 63/10, C09D3/58, 3/727 - 76, 5/03	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1988
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1988
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *</b>		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	JP, A, 60-112815 (Société Chimique des Charbonnages S.A.) 19 June 1985 (19. 06. 85) Claim 10 & FR, A, 2554112 & US, A, 4612349	1, 2
A	JP, A, 53-41327 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 14 April 1978 (14. 04. 78) Claim (Family : none)	1, 2
A	JP, A, 52-12238 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 29 January 1977 (29. 01. 77) Claim (Family : none)	1, 2
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
November 30, 1989 (30. 11. 89)		December 11, 1989 (11. 12. 89)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PC1/JP89/01146

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. <sup>4</sup> C08L63/00, 23/08, C09D3/58, 5/03			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	C08L23/00-23/36, 63/00-63/10, C09D3/58, 3/727-76, 5/03		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報		1926-1988年	
日本国公開実用新案公報		1971-1988年	
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の ※ カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
X	JP, A, 60-112815 (ソシエテ シミック デ シャルボナージュ エス. アー) 19. 6月. 1985 (19. 06. 85) 特許請求の範囲第10項 & FR, A, 2554112 & US, A, 4612349		1. 2
A	JP, A, 53-41327 (三菱レイヨン株式会社) 14. 4月. 1978 (14. 04. 78) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)		1. 2
A	JP, A, 52-12238 (旭化成工業株式会社) 29. 1月. 1977 (29. 01. 77) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)		1. 2
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 30. 11. 89		国際調査報告の発送日 11.12.89	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 中 島 庸 子 ®	